

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報 (A)

(11)特許出願公表番号

特表2000-514419

(P2000-514419A)

(43)公表日 平成12年10月31日 (2000.10.31)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	マークコード (参考)
C 07 C 57/04 51/42		C 07 C 57/04 51/42	
F 23 G 7/04 7/06	6 0 1	F 23 G 7/04 7/06	6 0 1 G D

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 28 頁)

(21)出願番号	特願平10-502299
(86) (22)出願日	平成9年6月19日 (1997.6.19)
(85)翻訳文提出日	平成10年12月21日 (1998.12.21)
(86)国際出願番号	PCT/EP97/03216
(87)国際公開番号	WO97/48669
(87)国際公開日	平成9年12月24日 (1997.12.24)
(31)優先権主張番号	196 24 674. 1
(32)優先日	平成8年6月20日 (1996.6.20)
(33)優先権主張国	ドイツ (DE)
(81)指定国	EP(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), BR, CA, CN, CZ, JP, KR, MX, SG, US

(71)出願人	ピーエーエスエフ アクチエンゲゼルシャフト ドイツ連邦共和国 D-67056 ルートヴ ィッヒスハーフェン (番地なし)
(72)発明者	フォルカー シュリーブハーケ ドイツ連邦共和国 D-67105 シファー シュタット カイザーコンラートーシュ トラーゼ 29
(72)発明者	ウルリッヒ ハモン ドイツ連邦共和国 D-68165 マンハイ ム ニーチェシュトラーゼ 30
(74)代理人	弁理士 矢野 敏雄 (外3名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 (メト) アクリル酸の製造の間に形成される第2成分の廃棄

(57)【要約】

(メト) アクリル酸の製造の間に形成される低沸点、中沸点および高沸点の第2成分を廃棄する方法の場合において、ガス状で低沸点第2成分は燃焼させ、一方で、水に溶解されている低沸点および中沸点の第2成分は、場合によっては溶剤で処理された高沸点の第2成分と一緒に添加させる。

【特許請求の範囲】

1. (メト) アクリル酸の製造の間に形成される第2成分を廃棄する方法において、ガス状の低沸点第2成分(1)を燃焼させ、水に溶解されている低沸点または中沸点の第2成分を、第2成分(1)の燃焼を含む工程に供給し、この場合低沸点第2成分は、(メト)アクリル酸よりも低い沸点を有し、中沸点の第2成分は、(メト)アクリル酸とほぼ同じ沸点を有することを特徴とする、(メト)アクリル酸の製造の間に形成される第2成分を廃棄する方法。
2. 水に溶解されている低沸点または中沸点の第2成分を低粘度の溶剤で処理された高沸点の第2成分(3)と一緒に第2成分(1)の燃焼を含む工程に供給し、この場合高沸点の第2成分は、(メト)アクリル酸よりも高い沸点を有する、請求項1記載の方法。
3. 低沸点第2成分(1)は一酸化炭素、二酸化炭素、窒素および／または(メト)アクリル酸の製造の間に変換されなかったエダクトを含有する、請求項1または2に記載の方法。
4. 第2成分(2)は酢酸、マレイン酸、フマル酸、ホルムアルデヒドおよび／または有機物質を含有する、請求項1から3までのいずれか1項に記載の方法。
5. 高沸点第2成分(3)はアクリル酸ポリマーまたはメタクリル酸ポリマーを含有する、請求項1から4までのいずれか1項に記載の方法。
6. 燃焼を、支持ガスバーナまたは2種類以上の燃料が使用可能なバーナを使用することにより燃焼室中で実施する、請求項1から5までのいずれか1項に記載の方法。
7. 燃焼を800℃～1000℃の温度で実施する、請求項1から6までのいずれか1項に記載の方法。
8. 天然ガスおよび／または空気を付加的に燃焼帯域に供給する、請求項1から7までのいずれか1項に記載の方法。
9. アクリル酸またはメタクリル酸を、プロパンまたはイソブテンおよび／またはアクロレインまたはメタクロレインを接触気相酸化(12)し、酸化の間に得られた反応生成物を水または高沸点溶剤中に吸収(14)させるか、または酸化

の間に得られた反応ガスを凝縮させ、生じるアクリル酸またはメタクリル酸を蒸留（19、20、21、22）および／または抽出によって分離することによって得る、請求項1から8までのいずれか1項に記載の方法。

10. アクリル酸またはメタクリル酸を、

(a) プロペンまたはイソブテンおよび／またはアクロレインまたはメタクロレンを接触気相酸化（12）し、

(b) 工程(a)で形成される反応生成物を溶剤中に吸収（14）させ、

(c) 工程(b)の負荷された溶剤からアクリル酸またはメタクリル酸を抽出および／または蒸留によって分離することにより製造し、

この場合には、工程(b)での吸収（14）前に、溶剤の一部を蒸発（13）させ、残りの液状溶剤の一部を高沸点の第2成分（3）として廃棄し、その際場合によつては引き続きさらに溶剤を蒸発させ、工程(b)での反応生成物の吸収（14）後に残る吸収されていない反応生成物を冷却（15）し、

得られた水性凝縮物を、場合によつては引き続きその後に抽出させ、第2成分（2）として廃棄し、得られたガス流の少なくとも一部を第2成分（1）として廃棄する、請求項1から9までのいずれか1項に記載の方法。

11. (メト)アクリル酸の製造の間に形成される低沸点、中沸点または高沸点の第2成分を燃焼させるために、1個またはそれ以上の支持ガスバーナまたは2種類以上の燃料が使用可能な1またはそれ以上のバーナを備えた燃焼室を使用する方法において、低沸点のガス状第2成分（1）を燃焼させ、水に溶解されている低沸点または中沸点の第2成分（2）を第2成分（1）の燃焼を含む工程に供給し、こ

の場合低沸点の第2成分は、(メト)アクリル酸よりも低い沸点を有し、中沸点の第2成分は、(メト)アクリル酸とほぼ同じ沸点を有することを特徴とする、燃焼室の使用方法。

12. 水に溶解されている低沸点または中沸点の第2成分を低粘度の溶剤で処理された高沸点の第2成分（3）と一緒に第2成分（1）の燃焼を含む工程に供給

し、この場合高沸点の第2成分は、(メト)アクリル酸よりも高い沸点を有する
、請求項11記載の方法。

【発明の詳細な説明】

(メト) アクリル酸の製造の間に

形成される第2成分の廃棄

本発明は、(メト)アクリル酸の製造の間に形成される低沸点、中沸点および高沸点の第2成分を廃棄する方法に関する。

アクリル酸は、重要な基本的化学薬品である。このアクリル酸は、極めて反応性の二重結合ならびに酸官能基のために、ポリマー製造のためのモノマーとしての使用に特に好適である。製造されたモノマーアクリル酸の大部分は、エステル化され、いわゆる接着剤、分散液、または重合前のワニスにエステル化される。製造されるモノマーアクリル酸の少量のみは、直接に重合され、いわゆる”超吸収剤 (super absorbers)”に変換される。高純度のモノマーは、一般にアクリル酸の直接的な重合に必要とされるけれども、アクリル酸の純度に対する要件は、重合よりも先にエステル化する場合には、あまり高くはない。

固体状態で存在する触媒上で分子状酸素を使用することによりプロパンの不均質に接触される気相酸化を行なうことによって、200°C～400°Cの範囲の温度でアクリル酸を経て2工程でアクリル酸を製造することは、よく知られている（例えば、

ドイツ連邦共和国特許出願公開第1962431号明細書、ドイツ連邦共和国特許出願公開第2943707号明細書、ドイツ連邦共和国特許第1205502号明細書、欧州特許出願公開第0257565号明細書、欧州特許出願公開第0253409号明細書、ドイツ連邦共和国特許出願公開第2251364号明細書、欧州特許出願公開第0117146号明細書、英国特許第1450986号明細書Bおよび欧州特許出願公開第0293224号明細書参照）。この場合には、酸化物の多成分系触媒、例えば元素のモリブデン、クロム、バナジウムまたはテルルの酸化物を基礎とするものが使用される。

ドイツ連邦共和国特許第2136396号明細書には、ジフェニルエーテル75重量%とジフェニル25重量%との混合物を用いて向流で吸収させることによって、プロパンまたはアクリル酸の接触酸化の際に得られる反応ガスからアクリ

ル酸を分離することができる事が示されている。更に、ドイツ連邦共和国特許出願公開第2449780号明細書には、向流での吸収よりも先に直接に凝縮器（冷却装置）中で溶剤を部分的に蒸発させることによって熱反応ガスを冷却する方法が示されている。この場合に生じかつ他の処理過程で生じる問題は、装置中で固体材料が発生することであり、これによりプラントの有用性は減少される。

ドイツ連邦共和国特許出願公開第4308087号

明細書に記載されているように、この固体材料の量は、極性溶剤、例えばジメチルフタレートをジフェニルエーテルとジフェニル（ジフィル）との相対的に非極性の溶剤混合物に0.1～25重量%の量で添加することによって減少させることができる。

アクリル酸を含有する反応生成物を高沸点溶液（混合物）中に吸収させる前記吸収以外に処理の他の原理が存在する。前記方法は、この場合にできるだけ無水状態でアクリル酸を高沸点溶液（混合物）中に吸収させるという他の方法とは区別される。水は、別々の処理工程でプロセスから除去される。他の処理は、アクリル酸および接触酸化の間に形成された反応水の完全な凝縮を提供する。このような場合には、アクリル酸との共沸混合物を形成することができる薬剤を使用することにより、蒸留工程（ドイツ連邦共和国特許第3429391号明細書、特開平1-124766号公報、特開平7-118766号公報、特開平7-118966号公報、特開平7-118968号公報および特開平7-241885号公報参照）を介してかまたは抽出工程（ドイツ連邦共和国特許出願公開第2164767号明細書、特開平5-8140039号公報および特開平4-8091013号公報参照）を介して後精製することができるアクリル酸水溶液が形成される。欧州特許出願公開第0551111号明細書の場合には、接触気相酸化により得られるアクリル酸

と副生成物との混合物は、吸収塔内で水と接触され、得られた水溶液は、極性の低沸点物、例えば水または酢酸との共沸混合物を形成することができる溶剤の存在下で蒸留される。ドイツ連邦共和国特許第2323328号明細書には、有機

溶剤の特殊な混合物を用いての抽出によって、プロパンまたはアクリロレンの酸化によるアクリル酸の製造の際に形成されるようなアクリル酸またはアクリル酸水溶液のエステル化の際に得られる水性流出液からアクリル酸を分離することが記載されている。

アクリル酸またはメタクリル酸の製造に工業的に使用される全ての方法に共通な1つの事実は、得られた任意の低沸点、中沸点および高沸点の画分が望ましくない第2成分を構成し、こうして廃棄しなければならない物質流が生じることにある。これらの少なくとも3つの物質流は、処理にとって多大な費用を負担することを意味する。

従って、本発明の目的は、経済的および生態学的に最適な効果に対して(メト)アクリル酸の製造に関連する副生成物の問題を解決する廃棄処理を提供することである。

意外なことに、この問題は、ガス状低沸点物を水溶性の低沸点物および/または中沸点物からなる物質の水性液体流と一緒に燃焼させることによって解決されることができ、この場合高沸点物は、場合によっては

前記低沸点物および中沸点物と一緒に燃焼されることが見出された。

従って、本発明は、(メト)アクリル酸の製造の間に形成される低沸点、中沸点および高沸点の第2成分を廃棄する方法に関するものであり、この場合には、ガス状で易揮発性の第2成分(1)を燃焼させ、水に溶解されている低沸点または中沸点の第2成分を、場合によっては低粘度の溶剤で処理された高沸点の第2成分(3)と一緒に添加し、燃焼を、有利に1個またはそれ以上の支持ガスバーナ、ノズルバーナまたは2種類以上の燃料が使用可能なバーナ、例えば火炎蒸発可能なバーナを装備した燃焼室中で行なう。

- 1つの実施態様において、本発明は、アクリル酸またはメタクリル酸を、
 - (a) プロパンまたはイソブテンおよび/またはアクリロレンまたはメタクロレンを接触気相酸化し、
 - (b) 工程(a)で形成される反応生成物を高沸点溶剤中に吸収させ、
 - (c) 工程(b)による負荷された溶剤からアクリル酸またはメタクリル酸を蒸

発によって分離することにより製造する方法に関し、この場合には、工程（b）での吸収前に、溶剤の一部を蒸発させ、残りの液状溶剤の一部を高沸点第2成分（3）として廃棄し、その際場合によっては引き続きさらに溶剤を蒸発させ、工程（b）での反応生成物の吸収後に残留する吸収されて

いない反応生成物を冷却し、

得られた水性凝縮物を、場合によっては引き続きその後に抽出させ、第2成分（2）として廃棄し、得られたガス流の少なくとも一部を第2成分として廃棄する。

本発明の好ましい実施態様は、従属請求項に定義されている。他の特徴および好ましい特徴は、図1および図2に示されており、かつ以下に記載されている。

図面に関連して、図1は、本発明による方法を実施する際に有利に使用される火炎蒸発バーナの略図であり；

図2は、アクリル酸を製造するためのフローシートを示す。

本発明の記載によれば、高沸点物、中沸点物および低沸点物の用語ならびに相応する形容詞的な用語は、アクリル酸またはメタクリル酸（高沸点物）よりも高い沸点を有する化合物を表わすかまたはアクリル酸またはメタクリル酸（中沸点物）とほぼ同じ沸点を有するものを表わすか、または低沸点を有するもの（低沸点物）を表わす。

(a) 酸製造の間に形成されるガス状の第2成分および(b)低い温度（室温）で沸騰する液状成分からなるガス状の低沸点第2成分（1）は、実質的に不活性ガス、例えば窒素、水、一酸化炭素および二酸化炭素以外に、廃棄すべき物質の低沸点画分、好ましくはアクリレイン、アセトアルデヒド、プロパン、プロペ

ン、ホルムアルデヒド、蟻酸および／または（メト）アクリル酸の製造の間に変換されなかったエダクトを含有している。この流れ（1）は、有利に燃焼室中で燃焼される。このような燃焼室は、（メト）アクリル酸の製造プラントのみに指定されることができるかまたは他のプラントに関連して操作することができる。有利に使用される火炎蒸発バーナの1例は、図1に示されており、このことは、下記に詳細に記載されている。

水に溶解されかつ廃棄されるべき低沸点または中沸点の第2成分(2)は、第2成分(2)100重量%に対してそのつど、好ましくは酢酸0.1~10重量%、マレイン酸0.01~5重量%、フマル酸0.01~8重量%、ホルムアルデヒド0.2~4重量%および/または他の有機物質、例えば蟻酸、プロピオン酸、ベンズアルデヒド、ジアクリル酸、ヒドロキシプロピオン酸、安息香酸および/またはジフェニルエーテル(溶剤として使用した場合には、その残分)0.1~10重量%、好ましくは5重量%を含有する。第2成分は、主に酢酸、マレイン酸およびホルムアルデヒドを含有する。この第2成分(2)の流れは、添加され、好ましくは低沸点第2成分(1)の燃焼を含む工程の間に水性の物質流として噴入される。本発明の1つの好ましい実施態様の場合には、この噴入プロセスは、公知技術水準として知られている、同心的に2

種類以上の燃料が使用可能なノズルにより行なわれる。この第2成分(2)を含有する水性の物質流は、好ましくは例えば蒸発によってできるだけ十分に前濃縮されている。最終的に、製造過程で発生される熱は、有利にエネルギー利用の改善のために使用されることができる。適当な装置は、商業的に入手可能な蒸発器からなる。

高沸点の第2成分(3)は、主にアクリル酸またはメタクリル酸のポリマー、消費されていない製造用安定剤、例えばフェノチアジンまたはp-ニトロソフェノール、抑制剤、例えばメチレンブルーおよび/またはその熱分解生成物を含有する。

この固体の高沸点物(3)の流れは、その物理化学的性質により取扱が困難であるので、好ましくは最初に前処理される。即ち、凝固点は、一般にこの物質流が通常の環境温度でポンプ輸送不可能であるような程度の高さである。環境温度で低い粘度(通常、 $0.5 \cdot 10^{-3} \sim 2 \cdot 10^{-3}$ Pa·sの粘度)を有しあつ好ましくは高い沸点、即ち100°C~250°Cを有する溶剤との配合により、凝固点を、混合物がポンプ輸送可能になるような程度に減少させることができる。このことについての特に良好な結果は、以下に記載されている:アセトン、ジメチルホルムアミド(DMF)またはアルコール、特にC₃~C₁₀ジオールおよび/また

はトリオール、例えばペンタンジオール、ヘ

キサンジオール、グリセロール、グリコール、ジメチルグリコール、モノメチルグリコール、モノエチルグリコール、ジエチルグリコールまたはこれらの混合物。このような低粘度の希釈剤を用いて処理された第2成分(3)の流れは、本発明による燃焼過程に供給されることができ、この供給は、第2成分(1)および(2)の他の流れとは別個に行なわれる。好ましくは、第2成分(2)と(3)は、別個に噴入される。他面、高沸点の第2成分(3)を工業用焼却炉、例えば現場での集中焼却炉に輸送することも可能であり、この場合この第2成分は、燃焼特性の点で重い加熱油と比較可能であり、或いは前記の高沸点の第2成分(3)を幾つかの他の処理プラントに供給することも可能である。

図1は、本発明による方法の実施に有利に使用されるバーナの断面図を示し、この場合このバーナは、火炎蒸発可能なバーナである。このバーナの本質的な部分は、参照符号で示されている。この場合、参考番号1～5は、次のように導管を表わす：廃水用導管1、廃水のための蒸気を噴霧するための導管2、液状またはガス状（例えば、天然ガスおよび／またはCO）補助燃料のための導管、第2成分流(2)のための導管4および支持ガス、例えば天然ガスのための導管5。燃焼用空気は、導管6を介して導入される。第2成分流(1)は、爆発を避けるために、燃焼用空気とは別

個に添加される。液体成分は、ノズル10を介して燃焼室中に噴霧される。参考番号8および9は、渦巻リングを表わし、これは、空気を誘導するのに役立つ。参考番号12は、耐燃性の絶縁材料を表わす。ノズル10は、2種類以上の燃料が使用可能な公知の同心的ノズルであることができ、このノズルは、第2成分流(2)の供給に適した同心的な複数の環状供給間隙を示し、この第2成分流ならびに上記の他の成分のために水蒸気を霧状化する。こうして、全成分がノズルに通されるが、しかし、この場合には、燃焼用空気および第2成分流(1)は除外する。また、第2成分流(3)（取り扱うことができる形で）も噴入すべき場合には、ノズル10は、もう1つの同心的な環状供給間隙を有しなければならない

実際の燃焼は、800℃～1200℃、好ましくは800～1000℃の燃焼の際の断熱温度で燃焼室（図示されていない）中で行なわれる。図1中で、燃焼室の開始部は、ノズル10の左側で耐燃性絶縁材料12によって示される。この燃焼室は、有利に（メト）アクリル酸の製造プラントのみに関連しているかまたは他のプラントに関連して操作される。前記プラントで遊離されたエネルギーは、廃熱部中で回収することができ、この廃熱部は、例えば高圧蒸気の形で有利に燃焼室と区別されている。燃焼ガスは、有利に温度が上向きに次第に減少するよう廃熱部を通過する。

こうして、ガスは、通常850℃～1000℃、有利に約860℃の温度で廃熱部に到着し、次に冷却によって若干のエネルギーを熱交換器に放出し、この場合この熱交換器は、エネルギーの回収に役立つ。更に、廃熱部の出口での温度は、約200℃である。噴入されかつ第2成分（2）を含有する水性の物質流は、その中の燃焼可能な物質の含量に応じて、燃焼室中のエネルギー収率にプラスに貢献するかまたはマイナスに貢献する。それというのも、水の蒸発エンタルピーは、第1にエネルギーの形で系中に投入されなければならないからである。この理由から、前記流れをできるだけ十分に前濃縮することも有利である。燃焼の間に生じる廃熱は、蒸気、例えば水蒸気の発生に有利に使用される。

アクリル酸またはメタクリル酸は、通常、プロパンまたはイソブテンおよび／またはアクリロインまたはメタクロレンを接触気相酸化し、引続き酸化の間に生じる反応生成物を低沸点溶剤、有利に水、または高沸点溶剤中に吸収させ、引続きアクリル酸またはメタクリル酸を蒸留および／または抽出によって分離することにより製造される。他面、水を含有する、酸化の間に生じるガス状反応生成物を凝縮させることも可能であり、この場合には、アクリル酸またはメタクリル酸の水溶液が得られ、その中のアクリル酸またはメタクリル酸は、さらに蒸留および／または抽出によって

分離される。

1つの好ましい実施態様の場合には、本発明は、工程(a)～(c)が上記に定義されているような1つの方法に関する。これらの工程の中の1つ1つは、アクリル酸について下記されている。これらの工程は、別記しない限り、同様にメタクリル酸に適用される。工程(a)～(c)ならびに廃棄すべき第2成分流(1)～(3)を示す適當なフローシートは、図2に含まれている。図2の場合、参照番号11～22は、処理工程を表わし、参照番号30～48は、導管を表わし、かつK1～K4は、異なる塔／装置を表わす。

工程a

工程(a)は、プロパンおよび／またはアクロレインと分子状酸素との1工程または2工程の接触気相反応からなり、アクリル酸を生じる。メタクリル酸の場合には、同様にイソブテンおよび／またはメタクロレインと分子状酸素との気相反応が行なわれる。気相反応は、公知方法、特に上記刊行物に記載されたものによって行なうことができる。有利に、この方法は、200℃～500℃の範囲の温度で実施される。使用される不均質触媒は、好ましくはモリブデン、クロム、バナジウムおよび／またはテルルの酸化物を基礎とする酸化物の多成分系触媒である。更に、2工程で、(1)プロピオンアルデヒドをホルムアルデヒドと一緒に(触媒として作用する第2アミンの存在下に)凝縮

させ、メタクロレインを形成させ、引き続き(2)メタクロレインを酸化し、メタクリル酸に変えることによってメタクリル酸を製造することもできる。

図2に示された好ましい実施態様によれば、実質的に窒素、二酸化炭素および未変換のエダクトからなる、導管30からの循環ガスの圧縮11が行なわれ、この循環ガスは、導管46を用いて導管31からのプロパンおよび導管32からの空気と一緒に1つの反応器に供給され、この反応器中で不均質な接触酸化(合成)12は、行なわれ、アクリル酸を形成させる。

しかし、工程(a)の場合には、純粋なアクリル酸は得られないが、しかし、アクリル酸および第2成分として実質的に未変換のアクロレインおよび／またはプロパン、水蒸気、一酸化炭素、二酸化炭素、窒素、酸素、酢酸、プロピオン酸、ホルムアルデヒド、さらにアルデヒドおよび無水マレイン酸を含有するガス状

混合物が得られる。殊に、反応生成物の混合物は、典型的には、全反応混合物に対して重量%で、1%までのプロパンおよび1%までのアクリレイン、2%までのプロパン、20%までの水蒸気、15%までの二酸化炭素、90%までの窒素、5%までの酸素、2%までの酢酸、2%までのプロピオン酸、1%までのホルムアルデヒド、2%までのアルデヒドおよび0.5までの無水マレイン酸を含有する。

工程 b

工程 (b) の場合には、アクリル酸および第2成分の一部は、高沸点溶剤を用いての吸収によって反応ガスから分離される。この目的に適したものは、アクリル酸を吸収することができる全ての高沸点溶剤、特に160°Cを上廻る沸点を有する溶剤である。特に好適なのは、ジフェニルエーテルとビフェニルとの混合物であり、例えばジフェニル75重量%と”ジフェニル”とも呼称されるビフェニル25重量%との混合物として商業的に入手することができる。

有利には、図2に示されているように、合成12の後に工程(a)から得られる熱い反応ガスは、導管47により冷却装置に供給されるかまたは直接に凝縮器K1に供給され、この熱い反応ガスは、吸収よりも先に溶剤の部分的蒸発13によって冷却される。この目的に特に好適なのは、ベンチュリスクラバー、泡鐘塔または噴霧凝縮器である。このような場合には、工程(a)からの反応ガスの高沸点第2成分は、蒸発されていない溶剤中に入り、凝縮される（図2の場合、凝縮および部分的蒸発は、参考番号13で表わされている）。更に、溶剤の部分的蒸発は、溶剤のための精製工程を構成している。本発明の1つの好ましい実施態様の場合には、蒸発されていない溶剤の部分的な流れ、好ましくは吸収塔に供給される物質流の1~10%は、凝縮器K1により除去され、かつ溶剤の精製（図示されていない）が行なわれる。溶剤は、留去される

。溶剤の蒸留は、溶剤中に存在する望ましくない物質量の増加の回避に役立つ。主に未定義のアクリル酸ポリマーおよび使用された安定剤の崩壊生成物を含有する高沸点の第2成分は、残留物として残存し、かつ第2成分(3)として導管3

3 を介して廃棄される。

吸収 14 は、 篩、 弁または二方向流型トレーを装備した向流型の吸収塔 K2 中で行なわれ、 (蒸発されていない) 溶剤の下向きの作用に施こされる。ガス状反応生成物および場合によっては蒸発される溶剤は、 上向きに塔 K2 中を通過し、その後に吸収温度に冷却される。塔 K2 の吸収領域中で、アクリル酸中に存在する中沸点成分と高沸点成分の双方は、残留ガスの流れから殆ど完全に除去される。

更に、工程 (a) の残留する吸収されていない反応ガスは、低沸点の第2成分の凝縮可能な一部、特に水、ホルムアルデヒドおよび酢酸を、図2において酸性水冷却装置 15 として示されているように凝縮によって分離するために冷却される。従って、この凝縮物は、以下、酸性水と呼称される。以下、再循環ガスと呼称される残留するガス流は、主に窒素、酸化炭素および未変換のエダクトからなる。これは、好ましくは希薄ガスとして反応工程に部分的に循環される。循環されるガスは、頭頂部から導管 34 を介して吸収塔 K2 を去る。ここで、流れは、プラントの設計に応じて、好ましくは 3 : 1 ~ 1 : 3 の割合、殊に 1 : 1 の割合

で分割され、この一部は、導管 30 により、ガス圧縮機を介して合成用反応器 12 に循環され、他の部分的な流れは、廃棄すべき第2成分 (1) のガス流の形で導管 35 により除去される。上記の酸性水は、水に溶解されかつ廃棄すべき第2成分 (2) を構成している。この第2成分は、工程 (a) で形成された水ならびに水溶性の低沸点成分および中沸点成分、例えば酢酸、ホルムアルデヒド、マレイン酸等から構成されている。

アクリル酸、高沸点の第2成分および中沸点の第2成分ならびに少量の中沸点の第2成分で負荷された溶剤の流れは、導管 37 により、工程 (b) で使用されている塔 K2 の吸収領域から取出され、本発明の1つの好ましい実施態様の場合には、低沸点成分のストリッピング 16 および低沸点成分の洗浄 17 により脱着される。これは、図2に示されているように、好ましくは篩、弁または二方向流型トレーを装備していてもよいかまたは包装材料またはよく注文される包装材料を装備していてもよい脱着塔 K3 中で、所謂ストリッピングガスの存在下で有利

に実施される。使用されるストリッピングガスは、任意の不活性ガスまたはガス混合物であることができ；空気と窒素とのガス混合物または(a)に記載された再循環ガスの部分流が有利に使用される。脱着16および17の間に、低沸点物的主要部分は、導管38を介して工程(a)よりも先

に取り出された再循環ガスの一部で負荷された溶剤からストリッピングされ、かつ導管39を介して塔K2に循環される。

殆ど低沸点物を含有せなかつアクリル酸で負荷された溶剤の流れは、導管41を介して脱着塔K3の底部から取出され、かつ蒸留のために塔K4に供給される。

工程c

処理工程(c)の場合には、アクリル酸は、中沸点成分ならびに低沸点の第2成分の最終的残留物と一緒に溶剤から分離される。この分離は、蒸留により行なわれ、このために、基本的に任意の蒸留塔を使用することができる。この目的のために、金属の篩トレー、二方向流型トレーまたは交差流型篩トレーを有するかまたは弁トレーを有する塔が有利に使用される。図2には、蒸留が示されており、この場合幾つかの処理工程は、溶剤混合物の蒸留19、中沸点成分の蒸留20、低沸点成分の蒸留21および部分的凝縮22である。これら全ての工程は、塔K4中で実施される。蒸留塔K4の浮上部中で、アクリル酸は、溶剤および中沸点の第2成分、例えば無水マレイン酸を含有しないように蒸留される(工程21)。アクリル酸中の低沸点画分を減少させるために、アクリル酸は、側方の取出管42を通じて塔K4から有利に取出される。このアクリル酸は、粗製アクリル酸と呼称される。塔K4の

ストリッピング部中で、中沸点成分の蒸留20および溶剤混合物の蒸留19が行なわれる。塔K4の底部から取り出された溶剤は、導管43を介して塔K2に再循環される。

更に、塔K4の頭頂部中で、低沸点物に富んだ流れは、導管44を介して取出され、引続き凝縮22が行なわれる。しかし、この流れは、なおアクリル酸を含

有するので、有利には、図2に示されているように、廃棄するのではなく、吸収塔K2に再循環させ、かつ再び後処理させる。

溶解されたアクリル酸をなお含有することができる、導管36からの酸性水は、好ましくは溶剤の少量の部分流を用いての抽出によって処理され、この場合この溶剤は、導管40を介して蒸留塔K4の底部から来るアクリル酸を殆ど含有せず、その後にこの溶剤は、本発明の方法により廃棄される。この酸性水の抽出18の場合には、アクリル酸の一部は、溶剤中に抽出され、かつこうして酸性水から回収される。更に、酸性水は、極性の中沸点成分を溶剤流から抽出し、こうして溶剤回路中の前記成分のレベルの増加が回避される。抽出後に残留する酸性水は、第2成分流(2)として導管45を介して廃棄される。アクリル酸を用いての酸性水の抽出の間に負荷された溶剤は、導管48を介して溶剤中43に回収される。

廃棄前にできるだけ十分に導管45から酸性水の前

記流れを前濃縮することは、特に有利である。これは、例えば酸性水を濃縮しあつ水蒸気を分離する目的で塔K2中で反応ガスを冷却するために除去される廃熱を使用することによって行なうことができる。この水蒸気は、例えば第2成分(1)のガス状の流れにより前記の焼却炉プラントに通過させることができる。燃焼可能な物質の特に高い含量を有する残りの酸性水は、特に大量の回収可能なエネルギーを生じ、この場合このエネルギーは、高圧の水蒸気の形で得ることができる。このエネルギーの回収は、例えば塔K4中でアクリル酸を蒸留するためかまたは溶剤の蒸留の際に水蒸気タービンにより空気および／または回収ガスに対して圧縮機を駆動するために、生じた水蒸気をプラントそれ自体で使用することができる場合に、特に有利である。

工程(c)で得られた粗製アクリル酸は、粗製アクリル酸に対してそのつど、好ましくはアクリル酸98～99.8重量%、特に98.5～99.7重量%および不純物、例えば酢酸、アルデヒドおよび無水マレイン酸0.2～2重量%、特に0.5～1.5重量%を含有する。このアクリル酸は、不純物に対する要求があまり高くない場合には、場合によってはエステル化のためにそのまま使用し

てもよい。こうして分離された粗製酸の第2成分の分離は、必要に応じて、場合により必要とされるアクリル酸の品質に応じ、結晶化

、蒸留または例えばの適当な分離方法によって行なうことができる。こうして得られたアクリル酸は、直接に後処理することができるかまたは他の化学的反応、例えばエステル化に施すことができる。

本発明は、好ましい実施態様を表わす次の実施例に関連して、詳細に説明される。

次の記載は、ドイツ連邦共和国特許出願公開第2136396号明細書に記載された方法により操作される、アクリル酸を製造するための1つのプラントに言及するものであり、この場合アクリル酸を含有する生成物は、吸収され、引続きジフェニル80重量%（ジフェニルエーテルとジフェニルとの混合物）およびジメチルフタレート20重量%（DMP）からなる高沸点溶剤中で合成される。反応式は、実際に図2に示された方法に相応するものであり、この場合には、簡略化のために、塔／装置は、K1～K4でのみ表わされている。

酸化反応器として作用する2個の管束反応器をそれぞれ有する反応器の3個のカスケードからなる合成部から、重量%で平均的に次の成分：

アクリル酸	9 . 3 %
CO ₂	3 . 2 %
窒素	7 . 7 . 4 %
酸素	3 . 7 %
水	3 . 8 %

から構成されたガス流が反応生成物として得られる。

次の記載は、それぞれ前記の反応ガス流に言及するものであり、これは以下“粗製生成物”と呼称される。

この粗製生成物は、前冷却装置（直接的凝縮器）中で溶剤として粗製生成物1m(STP)当たりジフィル/DMP10kgと混合され、かつその後に約170°Cのガス温度で吸収塔K2に通される。後処理は、上記の記載と同様に行なわれ

る。

塔 K 1 を通してポンプ輸送される量 0.5 ~ 1 重量 % の吸收塔 K 2 の底部中の溶剤の少量の側方流は、取出され、溶剤の精製の際にフラッシュ蒸留に施こされ、この場合 T は、150°C ~ 200°C に等しく、p は、500 ~ 200 ミリバルに等しい。この場合、生じた留出物は、純粋な溶剤であり、他方、底部は、第 2 成分 (3) の流れとして廃棄される生成物の側方流を有している。この第 2 成分 (3) の流れの元素の組成は、平均で次の通りである：

C	68.8 %
H	4.4 %
O	23.1 %
N	1.05 %
S	2.2 %

この場合、窒素および硫黄の量は、使用される処理用安定剤、例えばフェノチアジンから引き出され、こ

れは、蒸留塔 K 4 中で添加され、また溶剤の循環により、吸收塔 K 2 中に通される。第 2 成分 (3) の流れは、約 100°C の凝固点を有する黒みがかった固体ないし粘稠な物質である。

吸收塔 K 2 中で凝縮されなかった粗製生成物の成分（不活性ガス、低沸点有機物含量、水、CO、CO₂ 等）は、“再循環ガス”として反応器に再循環され、この場合一部の流れは、分岐され、第 2 成分 (1) の流れとして燃焼帯域に供給される。この分岐された部分流は、窒素 90 重量 %、酸素 4 重量 %、CO および CO₂ 4 重量 %、水 1 重量 % および有機成分 1 重量 % から構成されている。更に、再循環ガスの部分流は、塔 K 3 中でアクリル酸を含有する溶剤蒸気から低沸点物をストリッピングするために使用される。今や低沸点成分の含量が増大した前記の再循環ガスの流れは、同様に再循環ガスの部分流または燃焼帯域に供給される部分流の形で前記の吸收塔 K 2 の端部で再び出現させるために吸收塔に再循環される。

吸收塔 K 2 を去る物質流は、次の工程で脱着塔 K 3 中で上記の再循環ガスの部

分流と一緒にストリッピングされる。実質的に低沸点物を含有しなくなった際に、生成物および溶剤の流れは、蒸留塔K4を通過し、そこで生成物は、側方の取出管を通じて除去される。次に、高沸点溶剤は、底部で吸収塔K2に戻される。塔K4の頭頂部および頭頂部の凝縮器中で形成される

低沸点画分は、同様に吸収塔K2に再循環される。吸収塔K2の上部の冷却回路中に存在する水（酸性水）の全部は、第2成分2の流れとして燃焼帯域に供給され、次に再循環溶剤で抽出される。同様のことは、第2成分1の流れを形成する再循環ガスの除去された部分流にも適用される。

廃棄されるべき第2成分流の燃焼は、図1に示されているように、火炎蒸発バーナ型のバーナ中で行なわれる。物質の個々の流れは、燃焼室中で互いに接触を生じ、この場合この物質流の供給は、同心的な環状の出口管を通じて行なわれる。廃棄されるべき上記の第2成分の流れ以外に、次のものも添加されなければならない：支持ガス（好ましくは、天然ガス）、燃焼用空気および噴霧用空気。

こうして、燃焼室の廃熱部は、熱い廃ガスが第1に高圧水蒸気の生成に利用され、かつ次いで21バールの圧力下でこの水蒸気を過熱するために使用されるよう構成されている。その後に、熱い廃ガスは、燃焼のために廃棄すべき第2成分流（1）の過熱を含む2工程の第2工程で使用され、その後に燃焼用空気を加熱し、次に最後から2番目の工程として、第2成分流（1）の予熱を含む2工程の中の最初の工程にエネルギーを供給する。エネルギーの残分は、プラントの設定により、低圧水蒸気の生成に使用される。これは、プラントで回収されるエネルギーが生成される水蒸気

の量により測定可能であることを意味する。このプラントにおいて、本発明の方法により、2つの実験が実施され、この場合第2成分流（3）は、第1の実験で外部に廃棄されるが、一方、この第2成分流は、第2の実験で他の第2成分と一緒に燃焼される。

実験 1

それぞれ粗製生成物に対して次の組成：

ガス状の第2成分流 (1) 38. 5 v/v%

液体の水性第2成分流 (2) 3. 7 w/w%

液体のペースト状有機第2成分流 (3) 0. 3 w/w%

を有する残留物を、残留物が含まれなくなり、かつ成分流3が外部に廃棄されるまで、ガス状および液体の水性流(1)および(2)を燃焼させることによって廃棄した。

燃焼の間、燃焼室の端部での温度は、約904℃であった。廃棄すべき第2成分流の代わりに支持ガスを使用することにより実施された空試験と比較された高圧水蒸気の生成量の増加率22.4%が見い出された。

実験2

それぞれ粗製生成物に対して次の組成：

ガス状の第2成分流 (1) 38. 50 v/v%

液体の水性第2成分流 (2) 3. 7 w/w%

液体のペースト状有機第2成分流 (3) 0. 4 w/w%

を有する残留物を、全部で3つの物質流を上記のバ

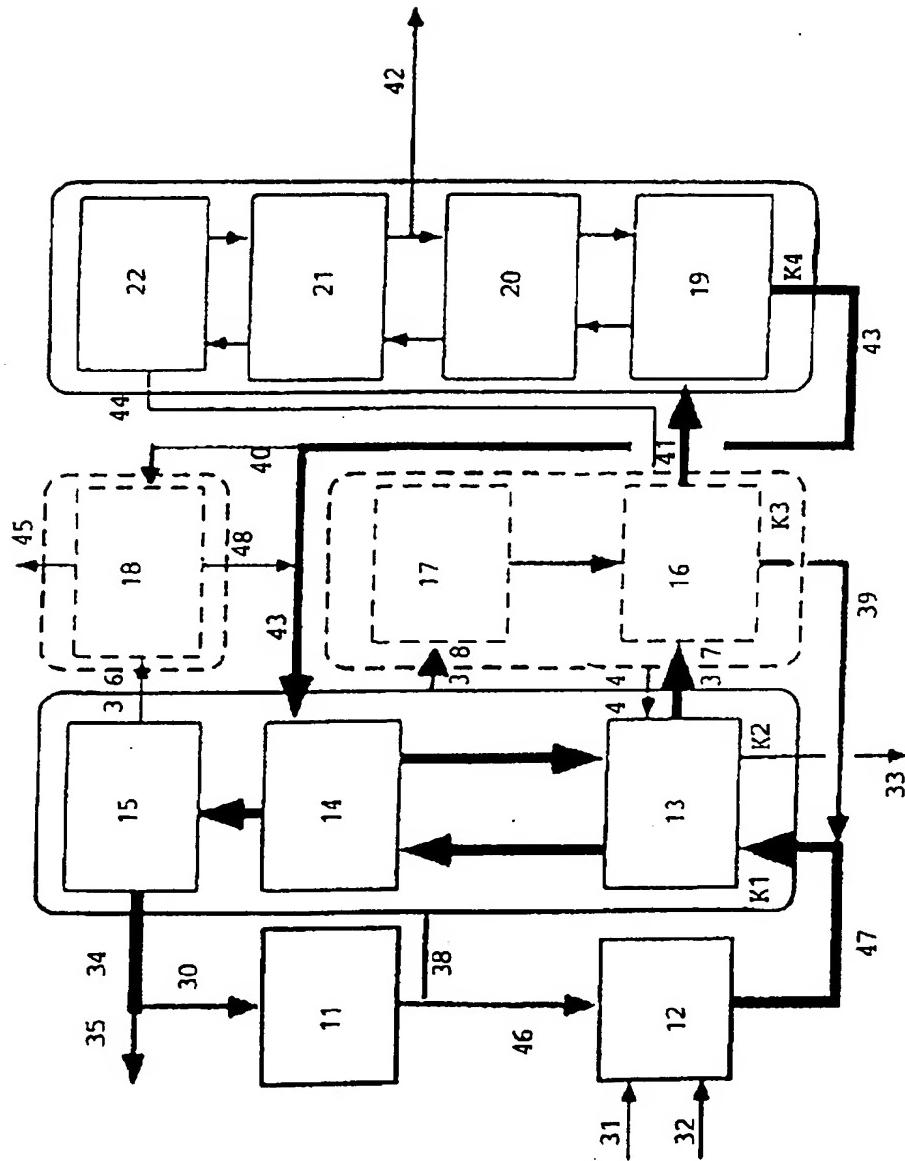
ナ系に供給することによって廃棄した。そのつど第2成分流3は他の流れと一緒に燃焼されるので、もう1つの環状の供給間隙を有するノズルをバーナ系で使用した。

空試験（支持ガスのみを用いて燃焼させる）と比較して水蒸気の発生の増加率24.6%が見い出された。

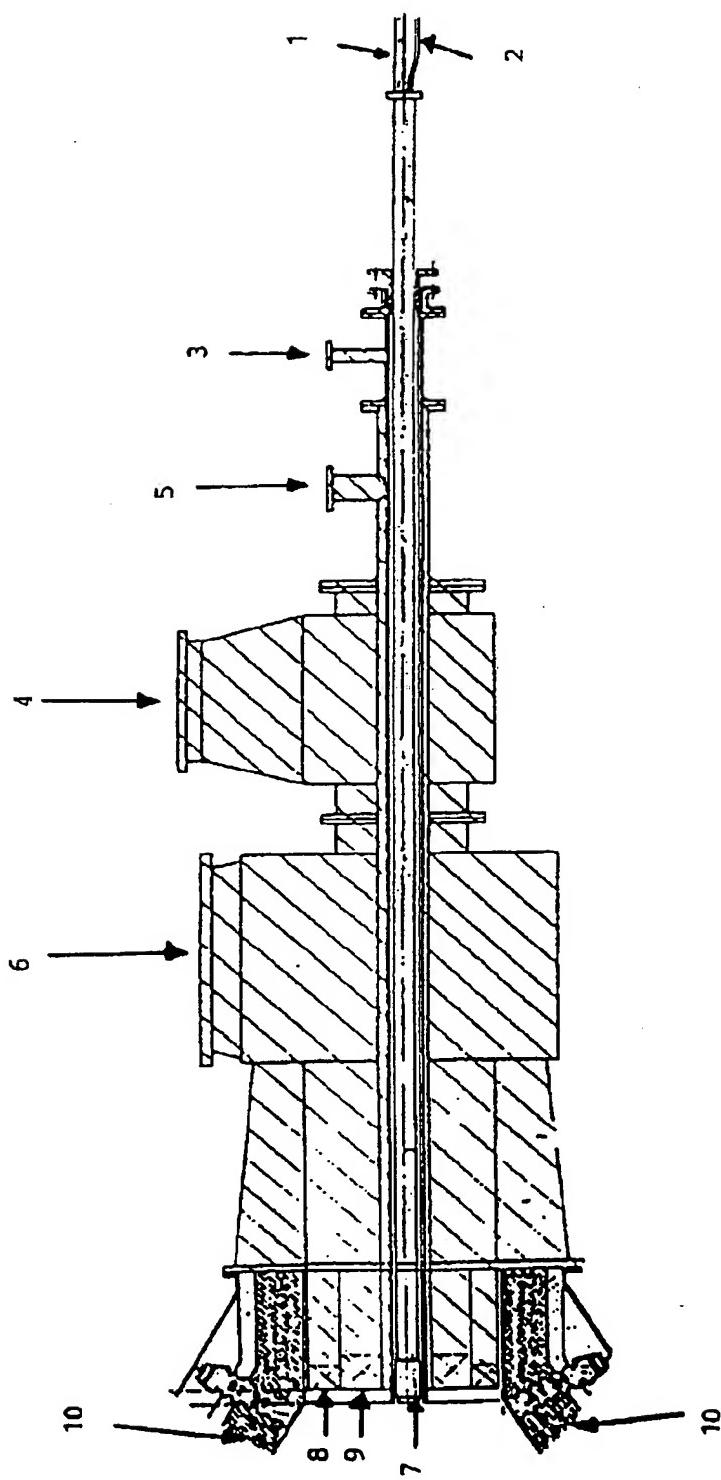
従って、この実験により、本発明による方法は、アクリル酸の製造の間に形成される第2成分流の残留物がなくなるまでの廃棄を提供することが示されている。

【図1】

Fig. 1



【図 2】

Fig. 2

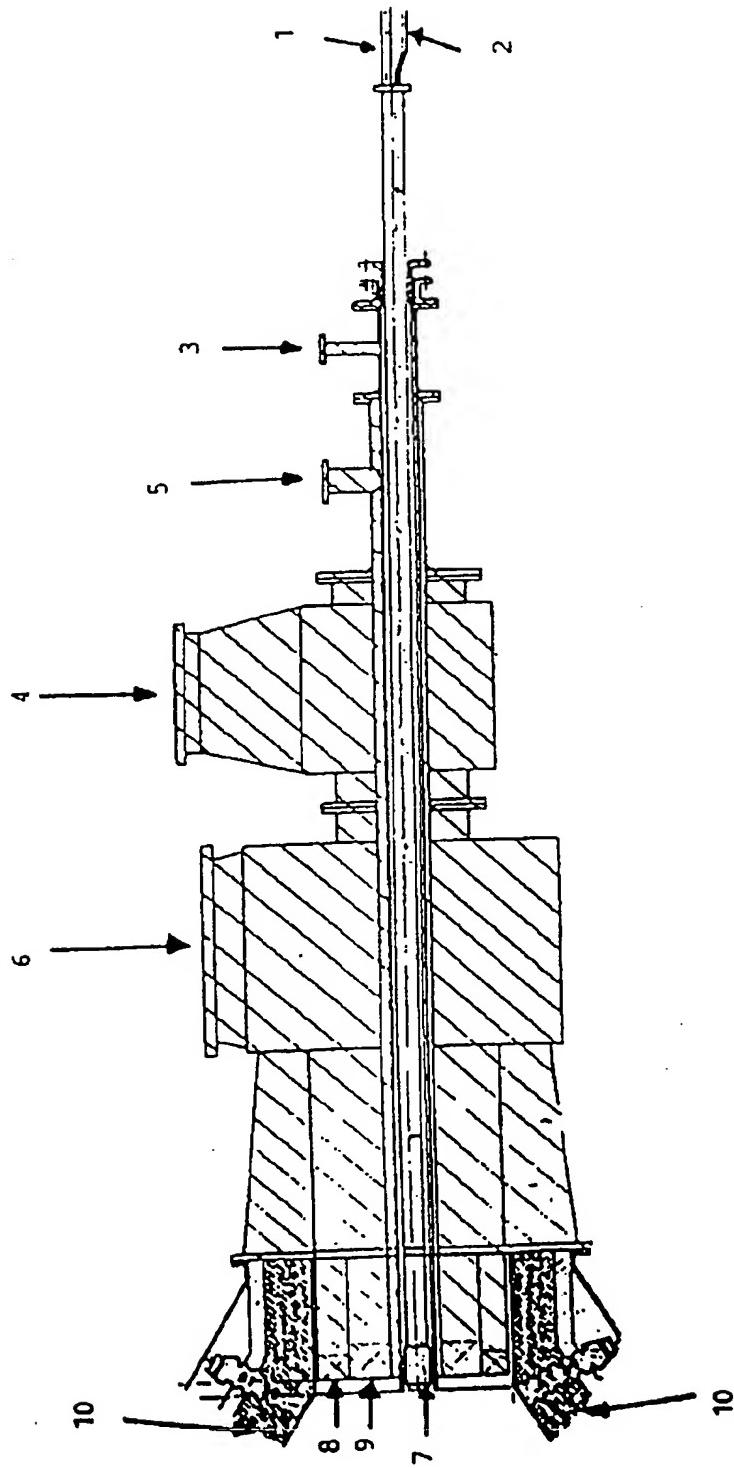
【手続補正書】特許法第184条の8第1項

【提出日】平成10年5月29日(1998.5.29)

【補正内容】

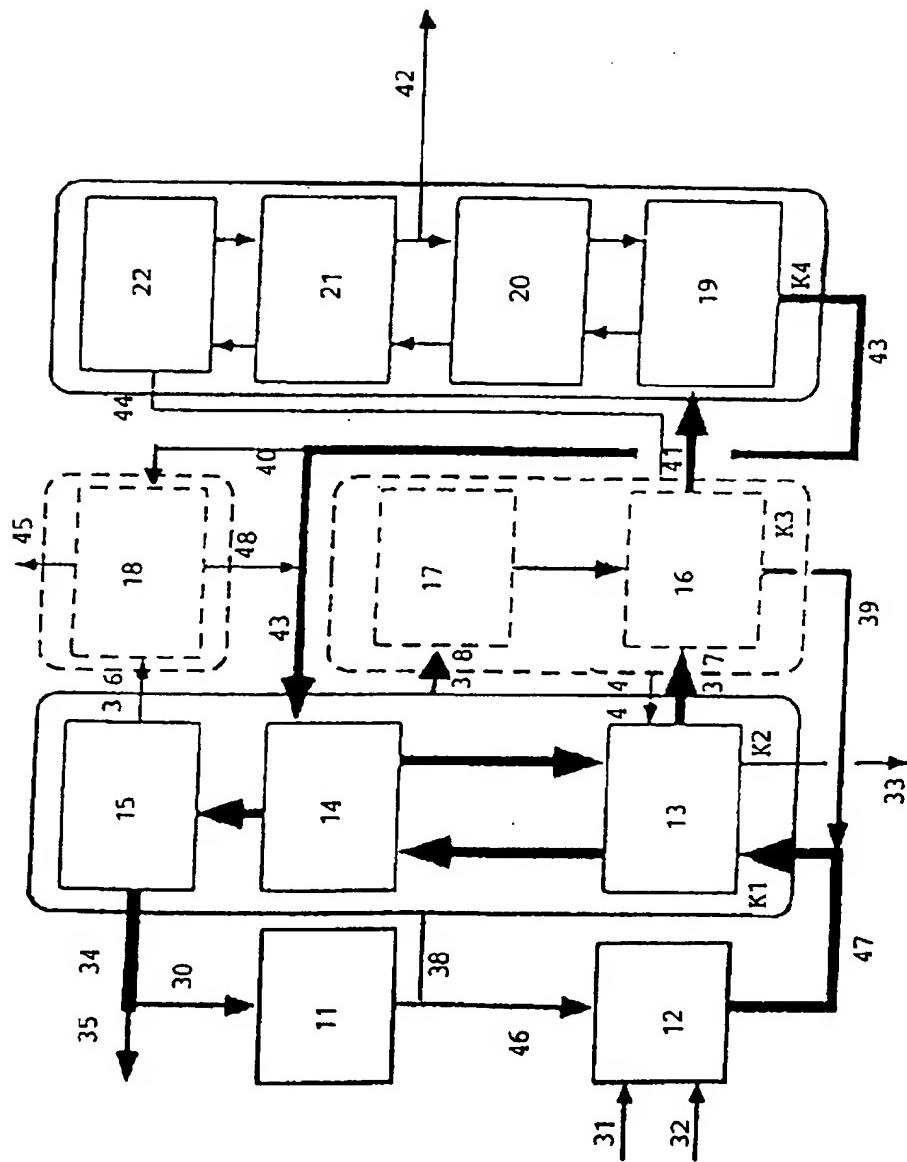
【図1】

Fig.1



【図2】

Fig.2



[国際調査報告]

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International Application No PCT/EP 97/03216
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 6 C07C57/04 F23G5/00		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 6 C07C F23G		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	KIRK-OTHMER: "ENCYCLOPEDIA OF CHEMICAL TECHNOLOGY, VOL.13" 1989 . JOHN WILEY & SONS . NEW YORK-CHICHESTER-BRISBANE-TORONTO XP002042165 349 see page 182 - page 206 see page 191, line 12 - line 23 see page 193; table 5 see page 196, line 1 - line 33 see page 198, line 16 - line 29 see page 199; figure 4 see page 200, line 27 - line 40 ---	1,5,7,10
Y	FR 2 722 868 A (LE GUYADER CHARLES) 26 January 1996 see page 1. line 1 - line 20 see claims 1-6 ---	1,5,7,10 -/-
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C.		<input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.
* Special categories of cited documents :		
'A' document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance		
'E' earlier document but published on or after the international filing date		
'L' document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)		
'O' document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means		
'P' document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		
Date of the actual completion of the international search 30 September 1997		Date of mailing of the International search report -7.10.97
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo n, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Klag, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intell. Application No.
PCT/EP 97/03216

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 5 005 493 A (GITMAN) 9 April 1991 see figures 1-7 see claims 1-66 -----	1,5,7,10
A	US 4 255 590 A (ALLEN) 10 March 1981 see claim 1 -----	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Inter	ntal Application No
PCT/EP	97/03216

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
FR 2722868 A	26-01-96	NONE	
US 5005493 A	09-04-91	AU 648527 B AU 6875491 A CA 2073192 A EP 0500754 A WO 9107127 A US 5123364 A	28-04-94 13-06-91 09-05-91 02-09-92 30-05-91 23-06-92
US 4255590 A	10-03-81	NONE	

フロントページの続き

- (72) 発明者 ヴォルフガング ピース
　　ドイツ連邦共和国 D-67227 フランケ
　　ンタール オルムスハイマー ホーフ 20
　　アー
- (72) 発明者 ウルリッヒ ラウ
　　ドイツ連邦共和国 D-67117 リムブル
　　ガーホーフ アルベルトーアインシュタイ
　　ンーアレー 37